Die Bestimmung und Trennung der Halogene auf elektrolytischem Wege.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

William James Kelly

aus **New York City**, U. S. A.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und **Hantzsch.**

Leipzig, den 29. Juli 1913.

Der Procancellar.

Le Blanc.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Elektrolytische Bestimmung der Halogene 5
Versuche mit der Hildebrandzelle 14
Bestimmung von Jod 18
Bestimmung von Brom 25
Versuche mit dem Coulometer 26
Zersetzungsspannungen 27
Trennungen 41
Anodenpotentiale 44
Übersicht über die Bedingungen für die Bestimmung von Jod und Brom und die Trennung des Jods von Brom und Chlor 51
Zusammenfassung 53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547026_0042

Elektrolytische Bestimmung der Halogene.

Elektroanalytische Methoden wurden, wie wohl bekannt ist, zuerst zur Bestimmung der Metalle angewendet. Es stellte sich dabei heraus, daß diese Methoden bequem sind und zu sehr genauen Resultaten führen. Den nächsten Schritt in der Entwicklung der elektroanalytischen Chemie machte Vortmann[1], indem er auf gleiche Weise die Halogene zu bestimmen versuchte. Zu diesem Zwecke benutzte er eine silberne oder versilberte Platinblechanode und leitete die Menge des Halogens aus der Gewichtszunahme derselben ab.

Die Vorgänge, die sich an der Anode vollziehen, sind bis jetzt noch nicht in ganz befriedigender Weise aufgeklärt worden. Im Folgenden sollen sie im Anschluß an die Überlegungen von Le Blanc und Bindschedler[2] klargelegt werden.

Durch den Übergang des Stromes von der Anode zu der Lösung werden in unmittelbarer Nähe der Anode Silberionen gebildet. Es entsteht hierdurch eine Schicht, in welcher die Konzentrationen von Silberion und Halogenion, welches durch Stromleitung hinzugekommen ist, das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Halogensilbers überschreiten. Dieses fällt daher an der Anode so aus, daß es an derselben festhaftet. Außer den Halogenionen sind jedoch noch andere Anionen in der Lösung vorhanden, welche sich an der Stromleitung beteiligen und dementsprechend auch in die Schicht, in der die Fällung von Halogensilber stattfindet, hineinwandern. Bilden diese Anionen mit Silber ein schwerlösliches Salz, so

---

[1] Wiener Monatshefte **15**, 280, 1894; **16**, 674, 1895.

[2] Ztschr. f. Elektrochemie **8**, 255, 1902.

wird auch dieses neben dem Halogensilber in unmittelbarer Nähe der Anode ausfallen, sobald das diesem Salze zugehörige Löslichkeitsprodukt überschritten ist. Natürlich fällt zuerst das schwerer lösliche Salz aus.

Wenn dagegen die anderen Anionen ein leicht lösliches Silbersalz bilden, haben sie zunächst keinen erheblichen Einfluß auf die Bildung von Halogensilber, weil die Halogenionen in verhältnismäßig großer Konzentration vorhanden sind. Mit der Dauer der Elektrolyse nimmt die Konzentration der Halogenionen indessen ab und gegen Schluß sind sie nur in sehr geringer Menge in unmittelbarer Nähe der Elektrode vorhanden, da hier mehr Silberionen als Halogenionen hinzukommen. Die anderen Anionen wandern dagegen immer mehr hinzu, und so wird, wenn die Halogenionen in sehr geringer Konzentration vorhanden sind, hier die der Anode angrenzende Schicht von Halogenionen ganz entblößt werden und Silberionen enthalten: es ist damit die Entstehung des Niederschlages in der unmittelbaren Nähe der Anode überhaupt unmöglich gemacht; dieser kann sich nur in einer gewissen Entfernung von der Anode bilden und macht sich dann als Trübung der Lösung bemerkbar, wodurch die Bestimmung des Halogens verdorben wird. Dieses Trübewerden der Lösung, welches bei den elektrolytischen Bestimmungen der Halogene mehrfach beobachtet worden ist, findet hierin seine Erklärung. Zur Verhütung einer Trübung muß somit dafür gesorgt werden, daß stets genügend Halogenionen in der Nähe der Anode vorhanden sind, wozu die Rührung und die Diffusion beitragen. Zum Schluß der Elektrolyse, wo die Konzentration der Halogenionen bereits sehr klein geworden ist, muß aber außerdem auch die Stromdichte niedrig gehalten, d. h. die in der Zeiteinheit entstehende Silberionmenge muß eingeschränkt werden; eine Erniedrigung der Stromdichte geht Hand in Hand mit einer Erniedrigung der Spannung. Auf Grund dieser Überlegungen können wir die bei unseren Versuchen beobachtete Erscheinung ohne weiteres verstehen, daß die weiter unten zu beschreibenden Elektrolysen unterhalb einer bestimmten

Spannung zu Ende geführt werden mußten, wenn man die Trübung der Lösung vermeiden wollte.

Vortmann fand, daß in einer neutralen Lösung das Halogensilber nicht gut haftete, wohl aber in einer alkalischen. Für die Elektrolysen benutzte er dann eine Lösung, die auf 100—150 ccm Gesamtvolum 10—20 ccm einer 10% igen Lösung von Natriumhydroxyd enthielt. Außerdem setzte er einige Gramme Seignettesalz hinzu.

Der Endpunkt der Elektrolyse wurde auf zwei Arten festgestellt. Bei der ersten nahm er gegen Schluß der Elektrolyse kleine Proben aus der Lösung und prüfte sie auf Halogen mit Silbernitrat. Dieses wiederholte er, bis die angesäuerte Probe auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr aufwies. Durch das Herausnehmen von Proben aus der Lösung erhielt er natürlich zu niedrige Resultate und um diese Verluste zu vermeiden, verfuhr er folgendermaßen. Gegen Schluß der Elektrolyse nahm er die Anode aus der Lösung, wusch sie mit Wasser derart ab, daß das Waschwasser in die Lösung zurückfloß und setzte die Elektrolyse mit einer frischen Anode fort. Dies wurde zwei- oder dreimal wiederholt und die Lösung solange mit der frischen Anode elektrolysiert, bis diese keine Gewichtszunahme mehr zeigte.

Da sich in der zu elektrolysierenden Lösung Natriumhydroxyd befand, wurde neben dem Halogenid auch Silberoxyd auf der Anode gebildet. Nach Schluß der Elektrolyse wusch Vortmann deswegen die Anode mit Wasser, trocknete sie über einer Bunsenflamme und erhitzte sie schließlich bis zur Rotglut oder bis das Halogensilber schmolz, um das Silberoxyd zu zersetzen. Die Gewichtszunahme der Anode nach dieser Behandlung erwies sich indessen stets als zu klein. Es ergab sich, daß der Fehler, wenigstens zu einem Teile, auf das Auflösen von Silber von der Anode zurückzuführen ist. Um diese Mengen Silber zu bestimmen, wurde die Lösung zwischen Platinelektroden weiter elektrolysiert und das Silber auf der Kathode abgeschieden. Die Summe der Gewichtszunahmen beider Elektroden ergab nun sehr befriedigende Resultate.

Vortmanns Methode hat einige Nachteile. In erster Linie ist die lange Dauer der Elektrolysen zu erwähnen. Diese dauerten meistens länger als fünf Stunden, und wenn er die Elektroden erneute, ließ er den Strom noch zwei bis vier Stunden länger gehen. Ein weiterer Nachteil ist der folgende: um das durch die Elektrolyse auf der Anode gebildete Silberoxyd zu zersetzen, erhitzte er die Anode über einer Bunsenflamme, bis das Halogensilber schmolz. Durch das Schmelzen von Jodsilber wird jedoch ein Teil desselben reduziert. Um festzustellen, inwieweit diese Behandlung der Anode die Bestimmung von Jod beeinträchtigt, habe ich folgenden Versuch ausgeführt. Eine mit 0,1932 g Jod bedeckte, nach der Darstellungsweise oxydfreie Anode wurde zunächst bei 100—108° getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb, dann in einem Ofen erhitzt, dessen Boden mit Bleisuperoxyd bedeckt war, um die durchtretenden Gase zu oxydieren, und schließlich das Jodsilber über einer Bunsenflamme geschmolzen.

Die Resultate dieser Versuche sind unten zusammengestellt.

Gewicht der Anode:

		Abnahme
nach Trocknen bei 100—108°	12,5644 g	
„ 60 Min. „ 250—257°	12,5640 g	0,0004 g,
„ 60 „ „ 295—305°	12,5634 g	0,0006 g,
„ Schmelzen über der Flamme	12,5627 g	0,0007 g.

Hieraus ersieht man, daß eine mit Jodsilber bedeckte Anode nicht so behandelt werden darf, wie es Vortmann beschrieben hat, da die Möglichkeit besteht, daß dadurch stets Jod von der Anode verloren geht, und man zu niedrige Resultate erhält.

Außerdem findet sich bei Vortmann die Angabe, daß eine Silberblechanode[1] nicht mehr als 0,20 g Jod aufzunehmen vermag, da, wenn diese mit einer größeren Menge Jodsilber bedeckt ist, das Silberjodid beim Abspülen abblättert. Nach Vortmann gilt das gleiche auch für eine versilberte Platin-

[1] Gemeint ist eine Anode von der üblichen Größe.

blechanode, die mit 0,7 g Silber überzogen ist. Ich fand hingegen, daß eine versilberte Platindrahtnetzanode viel größere Mengen Jod aufnehmen kann, ohne daß das Jodsilber beim Abspülen abblättert, und zwar wurden drei Versuche hintereinander mit derselben Anode, ohne nach einer Bestimmung das Jodsilber zu entfernen, ausgeführt. Nach dem dritten Versuche hatte die Anode 0,5836 g Jod ohne das geringste Abblättern aufgenommen.

Einige Jahre später versuchte Specketer[1] die Halogene auf elektrolytischem Wege, jedoch in saurer Lösung, zu bestimmen und ging gleichzeitig einen Schritt weiter, indem er die Halogene durch Elektrolysieren bei geeigneten Spannungen zu trennen versuchte. Er bestimmte die verschiedenen Zersetzungspunkte der Halogene in $^1/_1$ normaler Schwefelsäurelösung und fand, daß diese Punkte weit genug auseinander liegen, um die Trennungen bequem ausführen zu können. Er erzielte hiermit ganz annehmbare Resultate, selbst wenn kleine Mengen eines Halogens neben größeren Mengen eines anderen in der Lösung vorhanden waren.

Specketer gibt auch an, daß aus einer sauren Lösung, wenn Silberanode und Platinkathode leitend verbunden sind, ohne angelegte Spannung Halogene auf der Silberanode abgeschieden werden, und führt dies auf die Depolarisation der Platinkathode durch den Sauerstoff der Luft zurück. Unter diesen Umständen bildet sich freiwillig auf der Anode Halogensilber, und Wasserstoff tritt an der Kathode aus. Dieser Vorgang erreicht endlich ein Gleichgewicht, sobald der Druck des Wasserstoffs an der Kathode groß genug geworden ist. Wird nun der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, so wird die Kathode depolarisiert, eine neue Menge Wasserstoff scheidet sich ab, und gleichzeitig bildet sich Halogensilber an der Anode. Durch diesen Umstand wurden bei der Trennung von Chlor und Brom zu hohe Resultate erzielt, da die Bildung der Silberionen unabhängig von der an-

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 273, 1899.

gelegten Spannung stattfindet. Leitet man Wasserstoff an die Kathode, so wird die Depolarisation durch Verdrängung des Luftsauerstoffs verhindert, und die Abscheidung von Chlor und Brom — aber nicht von Jod — bei einer Spannung, die unterhalb ihrer Zersetzungsspannung liegt, vermieden.

Specketer stellte auch Versuche an, um zu ermitteln, ob die Halogene durch den elektrischen Strom aus einer sauren Lösung nach dem Faradayschen Gesetz ausgeschieden werden. Zu diesem Zwecke schaltete er ein Silbercoulometer in den Stromkreis ein und fand, daß in Jodidlösungen die abgeschiedene Menge Silber stets kleiner war als die aus der Menge des abgeschiedenen Jods berechnete. Dies findet seine Erklärung in dem eben erwähnten Umstand, daß Silber bei den gewählten Bedingungen freiwillig unter Abscheidung von Wasserstoff in Lösung geht, auch wenn die Kathode durch Zuleitung von Wasserstoff stets polarisiert erhalten wird. In neutraler Lösung, wo Silber nicht freiwillig in Lösung geht, findet diese Abscheidung des Jods genau nach dem Faradayschen Gesetz statt, wie die Arbeit von Washburn[1] und die von mir weiter unten anzugebenden Resultate bestätigen werden.

Dagegen fand Specketer, daß Brom durch den elektrischen Strom genau nach dem Faradayschen Gesetz abgeschieden wurde, da durch Zuleitung von Wasserstoff an die Kathode diese stets polarisiert blieb und daher eine freiwillige Auflösung des Silbers unterblieb.

Da die Methoden von Specketer und Vortmann umständlich und unbequem waren, erdachte Hildebrand[2] eine neue Methode, die Halogene elektrolytisch zn bestimmen, die auf das Verfahren von Castner zur Herstellung von Natrium- bezw. Kaliumhydroxyd basiert ist. Er wendete eine Doppelzelle mit Quecksilber als Kathode und eine versilberte Platindrahtnetzanode an. Der Zweck dieser Anordnung ist, die Zersetzung des bei der Elektrolyse von Alkalihalogeniden

[1] Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1341, 1912.
[2] Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 451, 1907.

gebildeten Alkaliamalgams in einem anderen Raum der Zelle auszuführen und somit die Bildung von Silberoxyd auf der Anode zu verhindern. Obwohl Hildebrand mit dieser Methode ganz annehmbare Resultate erzielte, ist es anderen Forschern nicht gelungen, mit demselben Apparat zu denselben Ergebnissen zu kommen.

Die Elektrolyse betrachtete Hildebrand als beendet, sobald der Elektrolyt vollständig aus der Lösung entfernt war und damit der Elektrolysierstrom auf Null zurückging. Es leuchtet jedoch ein, daß dieser Endpunkt nicht deutlich sein wird, wenn sich das Alkaliamalgam in der Innenzelle zersetzt, da wegen dieser Zersetzung stets Elektrolyt in der zu elektrolysierenden Lösung vorhanden ist. Und in der Tat wies Peters[1] in einer ausführlichen Arbeit nach, das bei jeder Elektrolyse ein Teil von dem Amalgam in dem inneren Raume zersetzt wurde, und daß sich diese Zersetzung weder durch Änderung der Drehungsgeschwindigkeit noch des Abstandes der Elektroden ganz beseitigen ließ. Nach der Elektrolyse trocknete er die Anode bei 105° und fand, daß die Gewichtszunahme stets zu groß war. Dies rührt von der Abscheidung von Hydroxylionen und damit von der Bildung von Silberoxyd auf der Anode her. Dieses Silberoxyd versuchte er durch Erhitzen auf 300—600° zu zersetzen. Nach Peters ist die Zersetzung des Silberoxyds bei 300° nicht vollkommen, da es von dem Halogensilber eingeschlossen ist. Indessen dürfte dieser Umstand doch nur eine untergeordnete Rolle spielen, weil nicht während der ganzen Dauer der Elektrolyse Abscheidung von Chlor und Hydroxyl stattfindet, wenn man mit einer nicht zu hohen Spannung arbeitet. Bei niedrigeren Spannungen wird zweifellos zunächst das Halogen ausgeschieden, da seine Zersetzungsspannung viel niedriger ist als die des Hydroxylions. Deshalb wird das Silberoxyd erst gegen Schluß der Elektrolyse gebildet, und es entsteht kein Gemisch von Oxyd und Halogenid, wie Peters behauptet. Durch Erhitzen der Anode bis 600° fand Peters, daß das Silber Sauerstoff aus der Luft ab-

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 127, 1912.

sorbierte und beim Abkühlen nicht wieder abgab. In vielen Versuchen trat eine Opaleszenz in der Lösung gegen Schluß der Elektrolyse auf. Nach Ansicht von Goldbaum[1] ist dies auf die Berührung der Lösung mit dem Platin der Anode zurückzuführen, indem sich an dem Platin Chlor ausscheidet, das mit dem Wasser unter Bildung von ClO'-und ClO_3'-Ionen reagiert. Durch die Beteiligung dieser Jonen an der Leitung könnte dann, wie im Eingang dieser Arbeit dargelegt wurde, eine Trübung in der Lösung hervorgerufen werden. Peters fand jedoch, daß diese Opaleszenz auch mit einer silbernen Anode zum Vorschein kam, und daß diese Erscheinung somit nicht auf die Berührung der Lösung mit dem Platin zurückzuführen ist.

Goldbaum[2] benutzte die Methode von Hildebrand zur Bestimmung des Äquivalent-Gewichts von Chlor und erzielte damit sehr genaue Resultate. Er versuchte jedoch nicht, das ganze Chlor auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, sondern unterbrach die Elektrolyse, sobald das Ampermeter einen Strom von 0,03 Amp. anzeigte, und bestimmte das in der Lösung zurückgebliebene Chlor mittels eines Nephelometers. Die Lösung wurde erst mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Diese Mengen Chlor, die mit dem Nephelometer bestimmt wurden, waren stets kleiner als $0{,}2\,\%$ der angewendeten Menge Chlor, d. h. die Abweichungen der rein elektrolytischen Bestimmungen lagen innerhalb der analytischen Fehlergrenze. Goldbaum fand auch, daß in der Mehrzahl seiner Versuche Silberoxyd auf der Anode gebildet wurde. Aber dieses trat erst gegen Schluß der Elektrolyse auf und ließ sich durch eine Änderung der Farbe des Niederschlages, der durch das Silberoxyd merklich dunkler wurde, erkennen. Er erhitzte deshalb die trockene Anode in einem elektrischen Ofen auf 330—400°, und da Silberoxyd bei 250° zersetzt wird, war jene Temperatur hoch genug, um sicher

[1] Journ. Am. Chem. Soc. **33**, 35, 1911.
[2] L. c.

zu sein, daß nach dem Erhitzen nur Silber und Silberchlorid auf der Anode zurückblieben.

Obwohl die Hildebrandsche Methode in vielen Fällen ganz befriedigende Resultate liefert, hat sie einige Nachteile. Zunächst ist die Bildung von Silberoxyd auf der Anode infolge der Abscheidung von Hydroxylion, welches durch die Zersetzung des Amalgams in der inneren Zelle entsteht, zu erwähnen. In keinem Falle ist es gelungen, diese Zersetzung vorauszusehen oder vollkommen zu beseitigen, und deshalb muß die Anode nach der Elektrolyse sehr sorgfältig auf 300–400° erhitzt werden, um das Silberoxyd zu zersetzen. Zu diesem Zwecke haben Goldbaum[1] und andere einen elektrischen Ofen benutzt, da die Gase von einer Bunsenflamme leicht durch die Wände eines gewöhnlichen Ofens durchgehen und das Halogensilber auf der Anode reduzieren. Zweitens muß man in der Hildebrand-Zelle eine sehr große Menge Quecksilber, etwa 700–800 g, gebrauchen, wodurch die Handhabung sehr erschwert wird.

Um diese Nachteile zu umgehen und zuverlässige Resultate zu erzielen, hat Baumann[2] eine neue Methode vorgeschlagen, bei der das Kalium oder Natrium durch ein anderes Metall wie Cadmium oder Nickel ersetzt wird. Cadmium und Nickel sind leichter aus ihren Lösungen elektrolytisch abscheidbar als Kalium oder Natrium, und beide bilden mit Quecksilber Amalgame, die nicht leicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Hydroxyden von Wasser angegriffen werden. Für vorliegende Arbeit wurde Cadmium wegen seines größeren Äquivalentgewichts bevorzugt und in Form von Cadmiumsulfat im Überschuß zu der zu elektrolysierenden Lösung zugesetzt. An Apparaten wurden das Gefäß und die Platindrahtnetzelektrode benutzt, die von Baumann[3] beschrieben worden sind.

Die Bestimmung von Kalium ist nicht ganz so befriedigend, da, wie sich später herausstellte, das Amalgam doch von Wasser

[1] L. c.
[2] Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 347, 1912.
[3] Chem. Zeitung 1911, 854.

angegriffen wird, wenn auch nicht dermaßen, daß dies die Genauigkeit der Halogenbestimmung irgendwie beeinträchtigte.

Versuche mit der Hildebrandzelle.

Die Versuche mit der Hildebrandschen Methode wurden in einer sogenannten Doppelzelle, die nach den Angaben von Hildebrand[1] gebaut war, ausgeführt. Um die Spannung, bei

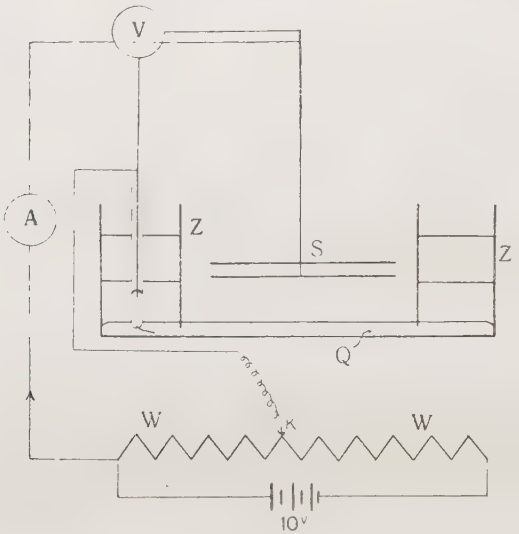

Fig. 1.

der die Elektrolysen stattfanden, genau regulieren zu können, wurde die Zelle in einen Nebenkreis geschaltet und die Stromquelle durch einen mit Gleitkontakt versehenen Widerstand kurz geschlossen. Den Strom lieferte eine 10-Volt-Batterie, und durch Verschieben des Gleitkontakts konnte man die Elektrolyse bei jeder beliebigen Spannung, bis zu 10 Volt, ausführen. Um die Stromstärke zu messen, befand sich in dem Nebenstromkreise ein Milliamperemeter. Die Spannung wurde durch ein Präzisionsvoltmeter gemessen. Die Zusammenstellung des ganzen Apparats ist aus Fig. 1 zu ersehen. Z ist die Zelle,

[1] Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 447.

in der die Elektrolysen ausgeführt wurden, W der Widerstand, durch welchen die Batterie, die als Stromquelle diente, kurz geschlossen war, A das Amperemeter, V das Voltmeter, K der Gleitkontakt, S die versilberte Platindrahtnetzanode und Q die Quecksilberkathode. Zum Rotieren der Anode diente ein kleiner 10-Volt-Motor.

Die Anode wurde bei einer Stromstärke von 1,0—1,2 Amp. aus einer Kaliumsilbercyanid-Lösung, die etwa 1,0 g Silbernitrat enthielt, versilbert. Nach Unterbrechung des Stromes wurde die Anode herausgenommen und mit Wasser gewaschen. Um etwaige Spuren von Kaliumcyanid zu zersetzen, wurde sie zunächst ein paar Minuten in verdünnte Salzsäure getaucht, wieder mit Wasser und Alkohol abgespült und 15 Minuten lang bei 110—115° in einem Ofen getrocknet.

Zum Titrieren des durch die Elektrolyse entstandenen Kaliumhydroxyds wurde 0,2383 n-Schwefelsäure verwendet. Zur Bestimmung des Hydroxyds verfährt man folgendermaßen. Nach Schluß der Elektrolyse wurde die Anode aus der Lösung gehoben und mit Wasser so gewaschen, daß das Waschwasser in die Zelle zurückfloß. Die ganze Flüssigkeit wurde dann zusammen mit dem Quecksilber in eine Flasche von 500 ccm Inhalt eingegossen und mit einem Überschuß von obiger Schwefelsäure versetzt. Um die letzten Spuren von Alkaliamalgam zu zersetzen, wurde die Flasche stark geschüttelt und dann die Lösung mit Kongorot als Indikator mit 0,1906 n-Kalilauge zurücktitriert. Aus den Mengen Schwefelsäure und Kalilauge berechnete man dann die Menge Kalium, die ursprünglich in der Flüssigkeit der Innenzelle war. In den meisten Fällen war die gefundene Menge Kalium zu klein, und zwar lagen die Abweichungen von den genommenen Mengen außerhalb der zulässigen Fehlergrenze. Die Resultate von 13 Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nach Schluß der Elektrolyse hob man die Anode aus der Lösung, wusch sie mit Wasser und Alkohol, wonach sie 15—20 Minuten lang bei 110—115° getrocknet wurde. Bei jeder Elektrolyse wurde in der inneren Zelle, wo das Halogenid

Tabelle I.

Bestimmung von Kalium.

Gegebene Menge	Gefundene Menge
0,0340	0,0249
0,0333	0,0341
0,0333	0,0351
0,0333	0,0332
0,0333	0,0333
0,0666	0,0666
0,0666	0,0647
0,0666	0,0658
0,0666	0,0654
0,0666	0,0661
0,0666	0,0659
0,0666	0,0649
0,0666	0,0647

zersetzt wurde, Hydroxyd durch die Zersetzung des Amalgams gebildet. Da die Spannung, die bei der Elektrolyse herrschte, höher als die Zersetzungsspannung des Hydroxyds war, so bildete sich Silberoxyd auf der Anode. Aus diesem Grunde waren die Resultate für Brom stets zu hoch. Wegen der Bildung von Hydroxyd in der inneren Zelle war stets Elektrolyt vorhanden, und dies erschwerte die Erkennung des Endpunktes der Elektrolyse. Nach Hildebrand soll diese als beendet betrachtet werden, sobald die Stromstärke auf 0,01 Amp. oder weniger zurückgegangen war, und er gibt auch an, daß zum Schluß der Elektrolyse nur reines Wasser in der inneren Zelle vorhanden sei, und daß eine Fortsetzung der Elektrolyse und eine Fortnahme der angelegten Spannung nicht unbedingt notwendig sei. Da bei unseren Experimenten der Strom nie auf Null zurückgehen konnte, wurde die Elektrolyse als beendet betrachtet, sobald die Stromstärke 3—5 Minuten lang nicht mehr abnahm. Je nach der gebildeten Hydroxydmenge war dieser Wert des Stromes größer oder kleiner und zwar

schwankte er bei verschiedenen Versuchen zwischen 0,35 und 0,04 Amp. Zuerst wurden die Versuche genau nach den Angaben von Hildebrand ausgeführt. Aber da diese nie zu genauen Resultaten führten, wurden einige der Bedingungen systematisch geändert. In dem Apparat, wie ihn Hildebrand beschrieb, wurde die innere Zelle, oder kurz der Ring, durch ein Y-förmiges Gestell von dem Boden der großen Kristallisierschale, die als Elektrolysiergefäß diente, getrennt. Da dieses Gestell die Drehung des Quecksilbers und dadurch das Herausschleudern des Amalgams verhinderte, wurde es bei den späteren Versuchen weggelassen und der Ring bloß durch drei Gummi- oder Korkpfropfen festgehalten. Dies half nichts; es kam dennoch zur Bildung von Hydroxyd in der inneren Zelle.

Demnächst wurden die Höhe des Quecksilberverschlusses und der Abstand des Ringes vom Boden des Gefäßes geändert. Das Resultat blieb dasselbe. Dann wurden zuletzt der Abstand der Elektroden und die Drehungsgeschwindigkeit geändert. Auch dies blieb ohne Erfolg. Da die Bildung von Silberoxyd auf der Anode nicht zu verhindern war, versuchte man dasselbe durch Erhitzen auf 300—350° in einem Luftbade zu zersetzen, dessen Boden, um die Flammengase zu oxydieren, mit Bleisuperoxyd bedeckt war.

Vor dem Erhitzen zeigte die Anode natürlich einen zu hohen Wert für Brom, aber nachher in fast jedem Falle einen zu kleinen. Nur in Ausnahmefällen waren die Resultate befriedigend und entsprachen den von Hildebrand angegebenen Ergebnissen. In der folgenden Tabelle sind die gesamten Resultate, mit Ausnahme der Kaliumbestimmungen, die oben mitgeteilt worden sind, zusammengestellt.

Wie man aus den letzten drei Spalten der Tabelle ersieht, sind die gefundenen Mengen Brom stets zu klein, zwar nicht um sehr erhebliche Beträge, aber doch sind sie ungenauer als man von einer elektrolytischen Methode erwarten wird. Und zwar deutet der Umstand, daß die Bestimmungen immer zu niedrig ausfallen, auf einen methodischen Fehler.

Tabelle II.

Dauer in Min.	Amp.	Volt	Umdrehungen in Min.	Abstand der Elektroden cm	Abstand des Ringes cm	Höhe des Verschlusses cm	mit od. ohne Untersatz	Gegebenes Brom	Gefundenes Brom vor Erhitzen	Gefundenes Brom nach Erhitzen
21	0,35 0,26	4	350	1,5	—	—	mit	0,0735	0,0742	—
34	0,14 0,04	4—5	—	1,5	—	—	„	0,1360	0,1403	0,1369
40	0,12 0,04	4—8	250	1,5	—	—	„	0,1360	0,1402	0,1358
57	0,16 0,04	5—8	300	1,5	0,6	0,3	ohne	0,1360	0,1390	0,1358
20	0,46 0,24	4	450 500	0,65	—	—	„	0,0680	0,0690	—
20	0,47 0,25	4	500	0,6	—	—	„	0,0680	0,0660	—
23	0,59 0,29	5	420	0,6	—	0,25	„	0,0680	0,0701	0,0672
25	0,55 0,30	5	420	0,6	—	0,2	„	0,0680	0,0686	—
25	0,60 0,03	5	380	0,6	0,25	0,2	„	0,1360	0,1378	0,1355
25	0,24 0,04	3—5	300 400	0,6	0,25	0,5	„	0,1360	0,1377	0,1353
21	0,67 0,04	5	420	0,6	0,20	0,5	„	0,1360	0,1373	0,1346
25	0,32 0,04	3,5—5	475	0,6	0,40	0,2	„	0,1360	0,1357	—

Bestimmungen von Jod.

Das Jodkalium, welches für die Versuche benutzt wurde, war das reinste Präparat von Merck und wurde ohne Um-

kristallisieren angewendet. Die Prüfung ergab, daß es weniger als 0,0001 g Jodat in 1,00 g enthielt, was durch einen Vergleichsversuch ermittelt wurde. In zwei Reagenzröhren wurden gleiche Mengen des Präparates hineingebracht und in luftfreiem Leitfähigkeitwasser gelöst. Man gab zunächst zu einer der Lösungen $^{1}/_{10000}$ derselben Menge Kaliumjodat und versetzte die beiden mit verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung, die vorher gekocht waren, um die Luft zu vertreiben. Um die Einwirkung der Luft zu verhindern, wurden beide Röhren vollgefüllt und mit geschliffenen Glasstöpseln so verschlossen, daß keine Luft in den Röhren blieb. Die Farben wurden nun verglichen, und man fand, daß die jodathaltige Lösung gleich nach der Mischung mit Schwefelsäure eine blaue Färbung zeigte. Dagegen blieb die andere stundenlang vollkommen farblos.

Kaliumbromid, Kaliumchlorid und Silbernitrat waren ebenfalls die reinsten Präparate von Merck und wurden ohne Umkristallisieren verwendet.

Das Cadmiumsulfat war auch von Merck und wurde vor Anwendung einmal aus einer beinahe gesättigten Lösung durch Fällung mit Alkohol umkristallisiert.

Das Quecksilber, welches ganz rein sein muß, wurde nach den Angaben von Baumann[1] gereinigt. Den Äther reinigte man ebenfalls nach den Angaben von Baumann. Der Alkohol wurde erst 6—8 Stunden lang mit Kali an einem Rückflußkühler gekocht und dann destilliert.

Um die Bestimmung der Halogene auf elektrolytischem Wege auszuführen, ist vor allem eine passende Anode erforderlich. Vortmann, Specketer und andere haben entweder eine silberne oder versilberte Platinblechanode angewendet. Hildebrand dagegen benutzte eine scheibenförmige Elektrode aus Platindrahtnetz mit zwei Scheiben, die in einem Abstand von 0,5 cm übereinander an einem Platindraht befestigt waren. Diese Form wurde für die vorliegende Arbeit vorgezogen, nur war die bei diesen Versuchen verwendete Anode beträchtlich kleiner als die

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 324, 1912.

von Hildebrand benutzte und zwar hatte sie die Dimensionen, die von Baumann[1] angegeben worden sind. Das Versilbern der Anode erfolgte in derselben Weise wie für die Hildebrandsche Methode, nur war in diesem Falle die Stromstärke kleiner, etwa 0,5—0,6 Amp. Zum Trocknen der Anode diente ein kleiner, durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner heizbarer Ofen. Bei zu starkem Erhitzen kann es passieren, daß das Silberhalogenid von der Anode abblättert. Wenn man sie sorgfältig auf 100—108° erhitzt, und der silberne Überzug glatt ist, kann man indessen sicher sein, daß dieses nicht vorkommt.

Als Kathode diente das gereinigte Quecksilber. Etwa 65—70 g desselben brachte man mittels einer mit einem Hahn versehenen Pipette in das Kathodengefäß. Diese Menge Quecksilber reichte vollkommen aus, um das Cadmium, welches während der Elektrolyse ausgeschieden wurde, aufzulösen.

Nachdem das Kathodengefäß vorbereitet war, wurde es am Stativ befestigt, und der Stöpsel durch das mit einem Hahn versehene Abflußröhrchen ersetzt. Um das Ausfließen der Lösung während der Elektrolyse zu vermeiden, wurde das Röhrchen erst mit Alkohol und Äther getrocknet und nachher ein Tropfen Äther eingegossen. Letzterer hat den Zweck, die Lösung, die während des Versuches in das Röhrchen gelangen könnte, durch Erwärmen der Erweiterung mit den Fingern in das Gefäß zurückzutreiben.

Nun brachte man mittels einer Pipette 10 ccm einer Jodkaliumlösung in das Gefäß und gab dazu noch 10 ccm einer 5,0%igen Lösung von $CdSO_4 + 8/3H_2O$. Die Jodkaliumlösung enthielt ungefähr 0,20 g Jod in 10 ccm.

Nachdem die Anode an dem Drehapparat befestigt war, stellte man das Kathodengefäß so, daß der Abstand der Elektroden etwa 0,5—0,7 cm betrug. Der Motor drehte die Anode mit einer Geschwindigkeit von 300—400 Umdrehungen in der Minute, und obwohl die Geschwindigkeit fast beliebig gewählt werden kann, mußte man dafür sorgen, daß das

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 329, 1912.

Quecksilber nicht zu lebhaft bewegt wird, da es sonst an die Anode geschleudert und die Bestimmung verdorben werden kann.

Den Elektrolysierstrom lieferte ein einziger Akkumulator; die Schaltung der Instrumente erfolgte genau so, wie es oben bei den Versuchen mit der Hildebrandzelle beschrieben worden ist.

Die Elektrolyse begann mit einer Spannung von 1,0 Volt. Bei dieser Spannung ging ein Strom durch die Lösung, dessen Stärke von dem Abstand der Elektroden und der Konzentration der Lösung abhing.

Bei den Bestimmungen von Jod wurde mit 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ gearbeitet, da man gefunden hatte, daß diese Menge genügte und die besten Resultate lieferte. Unter diesen Bedingungen dauerten die Elektrolysen 25—35 Minuten für 0,2 g Jod, wenn man mit einer frisch versilberten Anode arbeitete. Wenn die Anode schon vorher mit Jodsilber bedeckt war, dauerte die Elektrolyse begreiflicherweise, je nach der Dicke der Jodsilberschicht, länger.

Der Endpunkt der Elektrolyse war am Amperemeter daran zu erkennen, daß der Strom auf einen kleinen konstanten Wert zurückging. Dieser Wert hing von der Größe der Klemmenspannung ab und der größte Teil dieses Stromes ging durch das Voltmeter.

Man elektrolysierte die Lösung bei 1,0 Volt so lange, bis das Amperemeter eine Stromstärke zeigte, die ein Viertel bis ein Drittel des Anfangswertes betrug, worauf man die Spannung auf 0,9 Volt zurückstellte. Bei einigen Versuchen, die bis zum Ende mit 1,0 Volt durchgeführt worden waren, trat gegen Schluß der Elektrolyse eine Trübung der Lösung ein. Die Trübung erschien jedoch nie, wenn die Elektrolyse bei 0,9 Volt beendet wurde, was durch die Ausführung auf S. 6 über den Mechanismus des Anodenvorganges ohne weiteres einleuchtet.

Die Ermittelung des höchsten Wertes der Spannung, bei der die Elektrolyse noch gerade zu Ende geführt werden konnte, ohne daß eine Trübung auftrat, wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Der Apparat wurde genau so aufgestellt wie für eine Elektrolyse, und dann 20 ccm einer 2,5 % igen Cadmiumsulfatlösung in das Gefäß hineingebracht. Nun beobachtete man den Strom, der bei den verschiedenen Spannungen durch die Lösung ging, und trug diese Beobachtungen auf Millimeterpapier ein. Die hierdurch erhaltene Kurve zeigte einen Knick bei 0,95 Volt Fig. 2. Nachdem die Flüssigkeit abgeflossen war, wurde sie mit Salzsäure versetzt, worauf sogleich eine Trübung eintrat.

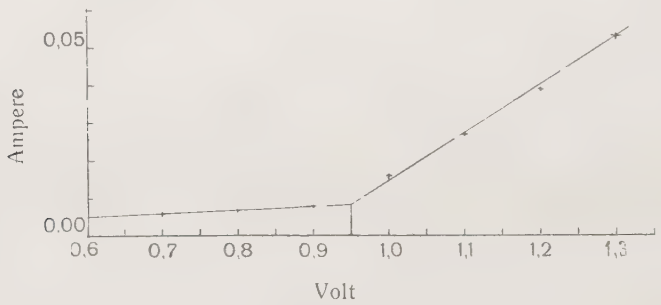

Fig. 2.

Dadurch wurde bewiesen, daß das Silber, wenn die Spannung höher als 0,95 Volt war, in reichlicher Menge in Lösung ging.

Während der Elektrolyse nahm die Stromstärke erst allmählich und dann, sobald die Hauptmenge, etwa 75—80 %, des Jodes ausgeschieden war, rascher ab. Zum Schluß trat wieder ein langsamer Abfall ein, bis schließlich ein konstanter Wert erreicht wurde; er betrug in den hier beschriebenen Versuchen bei 0,9 Volt Spannung 0,004 Amp. und bestand in der Hauptsache aus dem Voltmeterstrom.

Die Resultate der Jodbestimmungen waren sehr zufriedenstellend, dagegen ließen die von Kalium etwas zu wünschen übrig. In allen Fällen waren die Ergebnisse der Kaliumbestimmungen zu niedrig und dieses ließ sich auf die Bildung kleiner Mengen von Cadmiumhydroxyd durch die Einwirkung des Wassers auf das Amalgam zurückführen. Gegen Schluß der Elektrolyse war die Stromstärke so klein geworden, daß das Cadmium nicht mit ausreichendem Druck auf dem

Quecksilber ausgeschieden wurde und sich deshalb nicht gut mit dem Quecksilber zu Amalgam legierte. Wenn daher das Amalgam mit Wasser gewaschen wurde, so lösten sich kleine Teilchen von der Hauptmenge des Amalgams ab und wurden auch bei sorgfältiger Arbeit mit dem Waschwasser weggeschleppt. Diese waren natürlich für die Bestimmung verloren. Die kleinen Mengen Cadmiumhydroxyd, die in diesen Versuchen gebildet wurden, beeinflußten in keiner Weise die Genauigkeit der Jodbestimmungen, da das schwer lösliche Hydroxyd die Anwesenheit von nur unbeträchtlichen Mengen von Hydroxylionen in der Lösung verursachen konnte. Außerdem erschien dieses Cadmiumhydroxyd in beträchtlichen Mengen erst nach Ausschalten des Elektrolysierstromes und beim Auswaschen des Kathodengefäßes mit Wasser. Es entstand hier eine elektrolytische Wirkung zwischen Amalgam, Cadmiumsulfatlösung und dem Platindraht, der als Kontakt zwischen der Kathode und der Stromquelle diente, wodurch Cadmium von dem Amalgam in Lösung ging und Wasserstoff sich auf dem Platindraht ausschied. In Fällen, wo verhältnismäßig viel Cadmiumhydroxyd gebildet wurde, waren kleine Bläschen Wasserstoff auf dem Draht sichtbar. Da der Hauptzweck dieser Arbeit die Bestimmung der Halogene und Trennung derselben war, wurde deshalb bei den späteren Versuchen von der Bestimmung des Kaliums abgesehen.

Um sicher zu sein, daß die letzten Spuren von Jod ausgeschieden waren, ließ man den Strom drei bis vier Minuten gehen, nachdem er den niedrigsten konstanten Wert erreicht hatte. Der Hahn in dem Abflußröhrchen wurde dann, ohne Unterbrechung des Stromes, geöffnet, die Flüssigkeit ausfließen gelassen und das Gefäß gleich zweimal mit Wasser ausgewaschen. Dann erst unterbrach man den Strom und entfernte die beiden Elektroden von dem Stativ. Die Anode spülte man mit Wasser und Alkohol aus Spritzflaschen ab und trocknete sie 15 Minuten lang bei 100—108°, worauf sie im Exsikkator abkühlen gelassen und nachher gewogen wurde. Da bei dieser Methode keine, die Bestimmung von

Jod störenden Ionen sich in der Flüssigkeit befanden, zeigte die Gewichtszunahme der Anode genau die Menge Jod an, die ursprünglich in der Lösung war. Unter diesen Bedingungen konnte auch gegen Schluß der Elektrolyse kein Silber von der Anode in Lösung gehen und die Bestimmungen dadurch beeinträchtigen.

Das Kathodengefäß wusch man nun zweimal mit Wasser und wiederholte diese Operation mit Alkohol und Äther nach-

Tabelle III.

Bestimmung von Jod.

Zeit	Ampere		Volt		Kalium		Jod		Δ % für Jod
	Anfang	Schluß	Anfang	Schluß	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	
27	0,137	0,009	1,00	1,00	0,0598	0,0584	0,1940	0,1930	−0,5
27	0,153	0,009	1,00	1,00	„	0,0588	„	0,1924	−0,8
26	0,152	0,012	1,00	1,00	„	0,0589	„	0,1938	−0,1
28	0,130	0,011	1,00	1,00	„	0,0591	„	0,1931	−0,5
28	0,131	0,009	1,00	1,00	„	0,0586	„	0,1930	−0,5
29	0,126	0,010	1,00	1,00	„	—	„	0,1927	−0,7
32	0,155	0,004	1,00	0,90	„	0,0589	„	0,1940	±0,0
29	0,170	0,004	1,00	0,90	„	0,0591	„	0,1940	±0,0
29	0,185	0,004	1,00	0,90	„	0,0592	„	0,1950	+0,5
32	0,155	0,004	1,00	0,90	„	—	„	0,1950	+0,5
74	0,060	0,004	1,00	0,90	„	—	„	0,1940	±0,0
27	0,180	0,004	1,00	0,90	„	0,0590	„	0,1945	+0,3
48	0,103	0,004	1,00	0,90	„	—	„	0,1944	+0,2
63	0,071	0,004	1,20	0,90	„	0,0592	„	0,1947	+0,4
31	0,160	0,003	1,00	0,80	„	0,0590	„	0,1930	−0,5
26	0,160	0,003	1,00	0,80	„	0,0590	„	0,1939	−0,5
25	0,150	0,003	1,00	0,80	„	0,0580	„	0,1928	−0,6
39	0,130	0,002	1,00	0,60	0,0593	0,0590	0,1924	0,1931	+0,3
30	0,160	0,003	1,00	0,60	„	—	„	0,1933	+0,4
38	0,135	0,002	1,00	0,60	„	0,0583	„	0,1923	−0,05
				Mittel					±0,35 %
				Höchste Abweichungen					−0,8 %
									+0,5 %

einander. Zum Entfernen des größten Teiles der Waschflüssigkeit benutzte man einen Heber aus einem engen Glasrohr, dessen unteres Ende mit einem durch einen Quetschhahn verschlossenen Gummischlauch versehen war. Da es nicht möglich war, den ganzen Äther durch den Heber zu entfernen, wurde der kleine, zurückbleibende Rest mit Filtrierpapier aufgenommen. Hierbei mußte man achtgeben, daß das Papier nicht in Berührung mit dem Amalgam kam, da hierdurch kleine Teilchen von demselben an dem Papier kleben blieben und dann für die Bestimmung verloren gingen. Das Gefäß trocknete man durch einen Luftstrom aus einem Trommelgebläse nach der Methode von Baumann[1] mit dem Unterschied, daß das Glasrohr am unteren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen war.

Die Ergebnisse der Versuche über die Bestimmung von Jod nach dieser Methode sind in der vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung von Brom.

Die Bestimmung von Brom erfolgte in genau derselben Weise wie die von Jod. Die Bromkaliumlösung enthielt in 10 ccm ungefähr 0,2 g Brom. Für diese Menge Brom dauerte die Elektrolyse unter denselben Bedingungen wie für die Jodbestimmung viel länger als letztere wegen des kleineren Äquivalentgewichts. Deshalb wurde es nach dem ersten Versuche vorgezogen, mit einer höheren Spannung anzufangen und diese allmählich bis auf 0,9 Volt zu erniedrigen.

Die Brombestimmungen ergaben ebenfalls sehr zufriedenstellende Resultate, aber Kalium ließ sich, aus denselben Gründen, nicht besser wie bei den Versuchen mit Jod bestimmen.

Die gesamten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 331, 1912.

Tabelle IV.

Brom-Bestimmungen.

Zeit	Volt		Ampere		Brom		Kalium		Δ % für Jod
	Anfang	Schluß	Anfang	Schluß	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	
50	1,00	0,90	0,155	0,004	0,2089	0,2087	0,1022	—	−0,1
37	1,50	0,90	0,240	0,004	0,2089	0,2088	0,1022	0,0988	−0,05
53	1,40	0,80	0,200	0,0035	0,2089	0,2091	0,1022	0,0995	+0,1
41	1,50	0,90	0,305	0,004	0,2089	0,2083	0,1022	0,0998	−0,3

Mittel = 0,14 %

Höchste Abweichungen − 0,3 %

+ 0,1 %.

Versuche mit dem Coulometer.

Wie schon erwähnt, fand Specketer, daß infolge von Nebenreaktionen die aus einer sauren Lösung abgeschiedene Menge Jod, nicht der Menge Silber, die in einem in demselben Stromkreis eingeschalteten Coulometer abgeschieden wird, entspricht.

Es fragt sich nun, ob in neutraler Lösung unter den Bedingungen, die bei der Bestimmung von Jod nach der hier beschriebenen Methode herrschten, die ausgeschiedene Menge Jod dem Quantum Elektrizität, daß von der Stromquelle durch die Lösung geht, entsprechend war. Zu diesem Zwecke wurden drei Versuche mit einem eingeschalteten Silbercoulometer ausgeführt.

Das Coulometer bestand aus einem Platintiegel von etwa 30 g Gewicht, der als Kathode diente und eine 10%ige Silbernitratlösnng enthielt, und einem Silberdraht als Anode. Letzterer wurde in eine Tonzelle gehängt, um die Anodenflüssigkeit von der Kathode fernzuhalten.

Da ein Voltmeter mit den Elektroden der Elektrolysierzelle verbunden war, ging ein Teil des das Coulometer passierenden Stromes durch das Voltmeter, und dafür mußte man eine Korrektur einführen. Bei verschiedenen anderen Versuchen wurde festgestellt, daß bei 1,0 Volt Klemmenspannug

ein Strom von 0,003 Ampere durch das Voltmeter ging, und da die Versuche mit dem Coulometer bei dieser Spannung ausgeführt wurden, mußte man eine diesem Strom und der Dauer der Elektrolyse entsprechende Menge Silber von der in dem Coulometer gefundenen Menge abziehen.

Bei diesen Elektrolysen wurde nicht das ganze Jod, welches sich von vornherein in der Lösung befand, abgeschieden, sondern nur 20—25%, da bei den geringen Stromstärken, die zum Schluß einer Elektrolyse, bei der das ganze Jod abgeschieden wird, herrschen, kleine Abweichungen in dem Coulometer vorkommen können.

Die Resultate dieser Versuche zeigen, daß die Menge Jod genau der Menge Silber entspricht, und daß bei der Elektrolyse in neutraler Lösung keine solchen Nebenreaktionen, wie sie Specketer in saurer Lösung fand, vorkommen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

Dauer	Silber	Jod		Voltmeter-Korrektur	Korrigierter Wert
		gefunden	berechnet		
18	0,1811	0,2087	0,2131	0,0043	0,2088
25	0,1662	0,1896	0,1955	0,0059	0,1896
23	0,1819	0,2087	0,2140	0,0054	0,2086

Zersetzungsspannungen.

Wie die Metalle so haben auch die Halogene und andere Anionen bestimmte Zersetzungspunkte, die bekannt sein müssen, um die Bedingungen für die elektrolytische Trennung derselben präzis formulieren zu können. Der Wert der Zersetzungsspannung, der sich hier aus den an den beiden Elektroden vorhandenen Potentialsprüngen zusammensetzt, hängt selbst von verschiedenen Bedingungen ab: von der Beschaffenheit der Elektroden, d. h. ob die Anode reines Silber oder mit mehr oder weniger Halogensilber überzogen ist, und ob die Kathode aus reinem Quecksilber oder Amalgam besteht; von der Kon-

zentration der in Betracht kommenden Ionen, sowie davon, ob die Lösung sauer, alkalisch oder neutral reagiert.

Wie aus den Ausführungen über die anodischen Vorgänge hervorgeht, kann man hier — streng genommen — nicht im gleichen Sinne von Zersetzungsspannungen wie bei Metallen sprechen, da bei diesen Elektrolysen keine direkte Abscheidung des Halogens an der Anode stattfindet. Die Spannungen, die im folgenden als Zersetzungsspannungen bezeichnet werden, sind vielmehr die Spannungen, bei welchen die Konzentration der Silberionen in unmittelbarer Nähe der Anode jeweils annähernd konstant wird, indem diese mit der Konzentration der Halogenionen, die hinzugewandert sind, das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Halogensilbers gerade überschreiten und festes Halogensilber ausfällt. Der Einfachheit halber wird aber von der Zersetzungsspannung eines Kaliumhalogenids gesprochen, worunter das obige zu verstehen ist.

Bei den nachstehend ausgeführten Trennungen kommen für die Ermittelung der Zersetzungsspannung eines Ions in erster Linie drei Fälle in Betracht. Nämlich die Zersetzungsspannung zu Anfang einer Elektrolyse, wo die Anode reines Silber ist, die Lösung das Anion in maximaler Konzentration enthält und die Kathode aus reinem Quecksilber besteht. Ferner der Wert nach kurzer Dauer der Elektrolyse, wo die Anode mit einer dünnen Schicht von Silberhalogenid bedeckt, die Kathode reines Quecksilber und die Lösung von maximaler Konzentration ist.

Für die Trennung von Jod und Brom bestimmte man diesen Punkt mit einer mit wenig Jodsilber bedeckten Anode in einer Bromkaliumlösung.

Für die Trennungen von Jod und Chlor und von Brom und Chlor bestimmte man denselben zunächst mit einer mit wenig Jodsilber bedeckten Anode und dann mit einer mit wenig Bromsilber bedeckten, in einer Chlorkaliumlösung. Schließlich kommt es noch auf den Wert gegen Schluß einer Trennung an, wo die Anode mit viel Halogensilber bedeckt ist und die Lösung die maximale Konzentration hat und als Kathode nicht

mehr reines Quecksilber vorliegt, sondern Amalgam, dessen Zusammensetzung der entspricht, die zum Schluß einer Trennung besteht.

Natürlich ist es nicht notwendig, für alle Halogene diese drei Punkte zu bestimmen. Für Jod z. B. genügt es, den Zersetzungspunkt auf einer Silberanode mit Quecksilberkathode und der Anfangskonzentration der Lösung und den Punkt mit verdünnter Lösung, etwa $^1/_{100}$ der Anfangskonzentration mit Amalgam als Kathode und einer mit viel Jodsilber bedeckten Anode zu bestimmen.

Um die Trennung zweier Halogene richtig und sicher zum Schluß führen zu können, ist festzustellen, ob die Zersetzungsspannung des sich unter Elektrolyse befindenden Ions, die mit dem Verlauf der Elektrolyse steigt, in den Bereich des schwerer ausfallenden Ions übergeht oder nicht. Wenn die Zersetzungsspannung einer verdünnten Jodkaliumlösung höher ist als die einer konzentrierten Bromkaliumlösung, wird es natürlich unmöglich sein, Jod und Brom auf diese Weise vollständig zu trennen. Aus diesem Grunde müssen die Messungen der Zersetzungsspannung unter den eben erwähnten Bedingungen durchgeführt werden. Bei den in den Bereich der Untersuchung gezogenen Halogenen liegen die Verhältnisse so, daß die höchsten Zersetzungspunkte des bei niedrigerer Spannung abscheidbaren Ions niedriger waren als die niedrigsten Werte für das schwerer ausscheidbare Ion. Deshalb kann man die Trennung leicht und sicher zum Schluß führen, ohne fürchten zu müssen, daß bei der Ausscheidung von Jod auch Brom aus der Lösung ausgeschieden wird.

Die Zersetzungspunkte wurden nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt, von denen die erste nur zur Orientierung diente. Diese Methode war die gewöhnliche, in welcher der Punkt als Zersetzungspunkt betrachtet wird, an welchem die Strom-Spannungskurve einen Knick zeigt. Die Resultate nach dieser Methode wurden dann als Ausgangspunkte für die genauere Bestimmung der Zersetzungsspannungen nach der Methode der Ermittelung der Gewichtszunahme der Anode ge-

braucht, wie sie von P. Baumann auf Vorschlag von W. Böttger angewandt und in dessen[1] Dissertation beschrieben worden ist.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte zeigten sehr gute Übereinstimmung.

Fig. 3 zeigt die nach der Strom-Spannungsmethode ermittelte Kurve für Jodkalium auf einer Silberanode mit reiner Quecksilberkathode. Die Lösung enthielt 0,2538 g KJ und

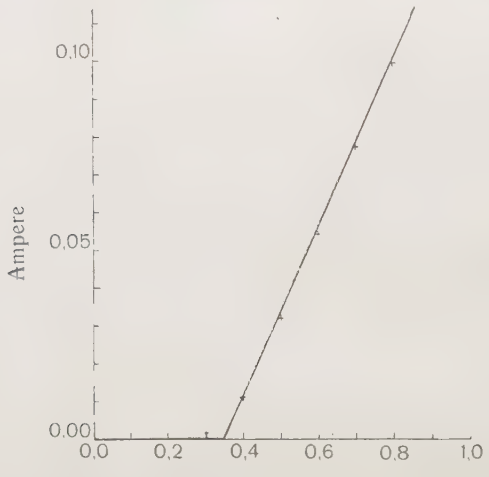

Fig. 3

0,5 g $CdSO_4 + 8/3\,H_2O$ in 20 ccm. Die Elektroden wurden für diese Messungen in derselben Weise wie für die Bestimmung der Halogene zusammengestellt, und die Lösung hatte dieselbe Konzentration wie für die wirklichen Elektrolysen. Dieses hat den Zweck, die Messungen der Zersetzungsspannungen unter genau denselben Bedingungen, die für die genaue Bestimmung der Halogene erforderlich sind, auszuführen. Da nun der Teil des Stromes, der bei den niedrigeren Spannungen durch das Voltmeter geht, im Verhältnis zu dem Teil, der durch die Lösung geht, ganz beträchtlich ist, wurde jedesmal vor Ablesen des

[1] Ztschr. f. anorg. Chem. **74**, 322, 1912.

Amperemeters das Voltmeter ausgeschaltet, um die genaue Stromstärke zu erhalten. Diese Kurve, Fig. 3, zeigt einen Knick bei 0,34 Volt. Mit dieser Spannung als Ausgangspunkt wurde eine Lösung von der oben angegebenen Konzentration mit Quecksilberkathode und Silberanode bei verschiedenen Spannungen von 0,20 bis 0,40 Volt in Intervallen von 0,02 Volt 10 Minuten lang elektrolysiert und die Anode gewogen. Die Resultate sind in der Tabelle VI zusammengestellt. Die Anode zeigte eine deutliche Zunahme bei 0,32 Volt. Unterhalb dieser Spannung waren nur kleine Zunahmen wahrnehmbar.

Tabelle VI.

Silberanode; Quecksilberkathode.

Lösung 0,2538 g KJ u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3H_2O$ in 20 ccm. Von 0,20 bis 0,30 Volt war die Zunahme der Anode im Durchschnitt 0,0005 g.

Spannung	Zunahme der Anode
0,32	0,0023
0,36	0,0046
0,40	0,0074

Nach diesen Ergebnissen liegt der Zersetzungspunkt von Jodkalium zwischen 0,30 und 0,32 Volt; als wahrscheinlichsten Wert für diese Zersetzungsspannung nahm man 0,31 Volt an.

Um den Wert der Zersetzungsspannung von Jodkalium zum Schluß einer Trennung zu messen, wurde eine Lösung angewendet, deren Gehalt an Jodkalium dem hundertsten Teil der Anfangskonzentration entsprach, die Anode mit Jodsilber bedeckt und eine Kathode, die aus Amalgam bestand, dessen Konzentration an Cadmium der Konzentration, die beim Schluß einer Trennung herrschte, entsprach. Da wegen der geringen Menge Jodkalium in dieser Lösung große Konzentrationsänderungen eingetreten wären, wenn man die Lösung 10 Minuten lang elektrolysiert hätte, wurde vorgezogen, diesen Punkt nach der Stromspannungsmethode zu messen und so schnell wie

möglich zu arbeiten, um die Genauigkeit der Bestimmung nicht in Frage zu stellen.

Diese Kurve, Fig. 4, zeigt den Knick bei 0,42 Volt; dieser liegt also erwartungsgemäß beträchtlich höher als der erst gemessene Wert, jedoch unterhalb des niedrigsten Zersetzungspunktes von Bromkalium (s. Tabelle VII). Die ersten zwei Punkte in Fig. 2 deuten auf einen negativen Strom. Dieses rührt daher,

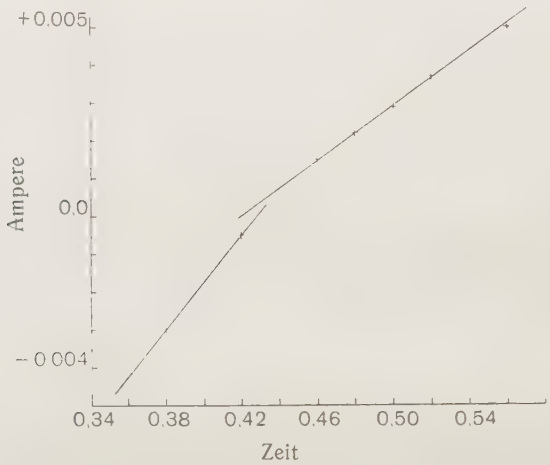

Fig. 4.

daß unterhalb der Zersetzungsspannung infolge der Einwirkung des Amalgams auf die Lösung ein Strom in der entgegengesetzten Richtung fließt, wodurch Cadmium von der Kathode in Lösung geht und das Jodsilber auf der Anode reduziert wird. Die Spannung, bei der kein Strom durch die Lösung geht, betrachten wir in diesem Falle als Zersetzungsspannung.

Für Bromkalium wurden vier Zersetzungspunkte bestimmt, nachdem man erst einen orientierenden Versuch mit der Stromspannungsmethode gemacht hatte. Dieser wurde mit einer Silberanode, Quecksilberkathode und einer Lösung von maximaler Konzentration ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 wiedergegeben. Diese Kurve zeigt einen Knick bei 0,52 Volt. Mit dieser Spannung als Ausgangspunkt wurde

nun eine Lösung von der bei den Elektrolysen üblichen Konzentration an Bromkalium und Cadmiumsulfat, bei verschiedenen Spannungen von 0,30—0,62 Volt in Intervallen von 0,04 Volt 10 Minuten lang bei jeder Spannung mit Benutzung einer Silberanode und Quecksilberkathode elektrolysiert. Die

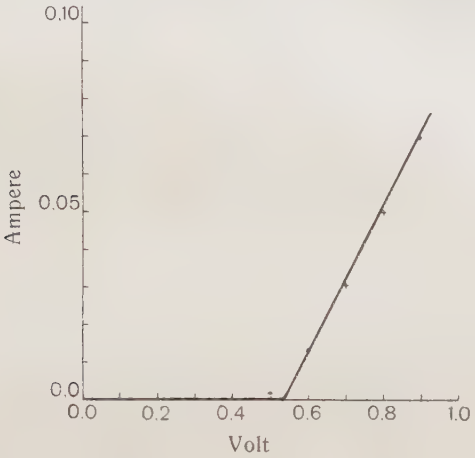

Fig. 5.

Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle VII zusammengestellt und zeigen, daß die Zersetzungsspannung zwischen 0,50—0,54 Volt liegt. 0,52 Volt wurde angenommen als der Wert für diese Zersetzungsspannung.

Tabelle VII.

Silberanode, Quecksilberkathode.

Lösung: 0,3111 g KBr u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm; von 0,30—0,42 Volt war die Zunahme der Anode im Durchschnitt 0,0003 g.

Spannung	Zunahme der Anode
0,46	0,0005 g
0,50	0,0008 g
0,54	0,0015 g
0,58	0,0054 g
0,62	0,0088 g

Der nach diesen Beobachtungen angenommene Wert stimmt genau mit dem aus der Stromspannungsmethode überein.

Der zweite Punkt wurde in einer Lösung von derselben Zusammensetzung, wie für den ersten Versuch, mit Benutzung einer mit wenig Jodsilber bedeckten Silberanode und einer Quecksilberkathode gemessen. Dieser Punkt zeigte die Zersetzungsspannung von Bromkalium gleich nach Beginn einer Trennung von Brom und Jod und ist erwartungsgemäß etwas höher als der erste Wert. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengestellt. Man sieht, daß die Zersetzungsspannung zwischen 0,52—0,56 Volt liegt und zwar wurde 0,53 für den Wert derselben unter diesen Bedingungen angenommen.

Tabelle VIII.

Anode: Ag + AgJ (0,0188 g J); **Quecksilberkathode.**
Lösung: 0,3111 g KBr u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm.

Spannung	Zunahme der Anode
0,44	0,0003 g
0,48	0,0007 g
0,52	0,0008 g
0,56	0,0026 g
0,60	0,0056 g

Der dritte Punkt zeigt die Zersetzungsspannung von Bromkalium gegen Schluß einer Trennung von Brom und Jod, also die höchstzulässige Spannung, bei der die Trennung zu Ende geführt werden darf. Die Resultate in Tabelle IX zeigen,

Tabelle IX.

Anode: Ag + AgJ (0,1931 g J); **Cd-Hg-Kathode** (0,0848 g Cd).
Lösung: 0,3111 g KBr u. 0,05 g $CdSO_4 + 8\ 3\ H_2O$ in 20 ccm.

Spannung	Zunahme der Anode
0,46	— 0,0005 g
0,50	— 0,0001 g
0,54	+ 0,0002 g
0,58	+ 0,0016 g
0,62	+ 0,0034 g
0,66	— 0,0069 g

daß die Zersetzungsspannung zwischen 0,54 und 0,58 Volt liegt; als wahrscheinlichster Wert unter diesen Bedingungen wurde 0,56 Volt angenommen.

Diese Resultate wurden mit einer Lösung von maximaler Konzentration unter Benutzung einer mit viel Jodsilber bedeckten Anode und einer Kathode, die aus Amalgam mit der entsprechenden Menge Cadmium bestand, gefunden.

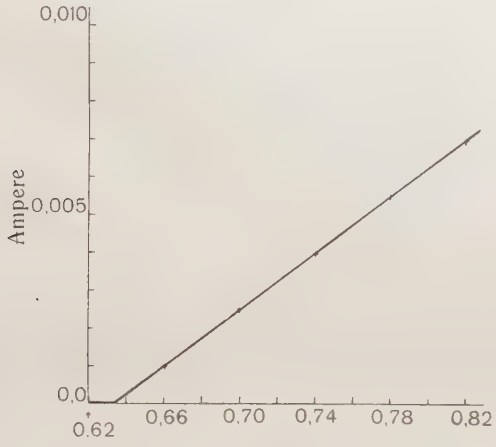

Fig. 6.

Den vierten Punkt bestimmte man mit einer verdünnten Bromkaliumlösung, deren Gehalt an Bromkalium den hundertsten Teil der Konzentration, die bei den anderen Bestimmungen herrschte, betrug. Um große Konzentrationsänderungen zu vermeiden, wurde dieser Punkt nur nach der gewöhnlichen Stromspannungsmethode ermittelt. In diesem Falle war die Anode mit viel Bromsilber bedeckt und die Kathode bestand aus Amalgam. Diese Bedingungen entsprechen denen, die für die Zersetzungspannung von Bromkalium gegen Schluß einer Trennung von Brom und Chlor maßgebend sind. D. h. dies ist die niedrigste Spannung, mit der Brom von Chlor getrennt werden kann, wenn die Anode mit Bromsilber bedeckt ist und die Kathode aus Amalgam, welches die entsprechende

Menge Cadmium enthält, besteht. Die Kurve Fig. 6 zeigt den Knick bei 0,63 Volt.

Für Chlor waren im ganzen fünf Punkte zu bestimmen, um die Bedingungen für die elektrolytische Trennung des Jods bezw. Broms von Chlor festlegen zu können. Da für solche Trennungen verdünnte Lösungen von Chloriden nicht

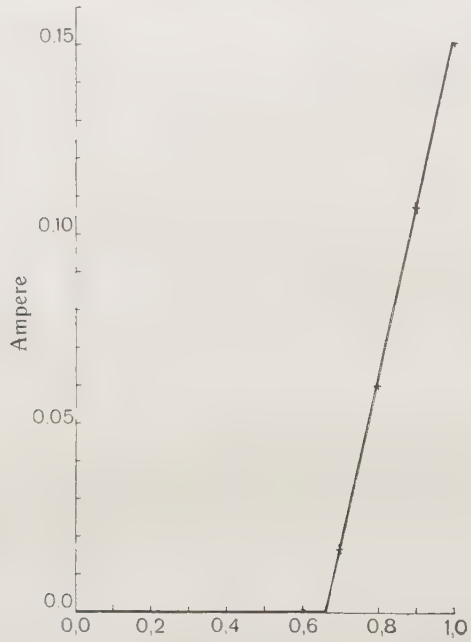

Fig. 7.

in Betracht kommen, wurde von der Ermittelung dieses Punktes bei den Bestimmungen der Zersetzungsspannungen von Chlorkalium abgesehen.

Der erste Versuch diente nur als Orientierung und wurde nach der Strommspannungsmethode ausgeführt. Fig. 7 zeigt diese Kurve, die einen Knick bei 0,66 Volt hat. Mit dieser Spannuug als Ausgangspunkt wurde eine Lösung von Chlorkalium, die in 20 ccm 0,4029 g KCl und 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ enthielt, je 10 Minuten lang bei verschiedenen

Spannungen von 0,50—0,74 Volt in Intervallen von 0,04 Volt elektrolysiert und die Gewichtszunahme der Anode ermittelt. Die Anode war Silber und die Kathode reines Quecksilber.

Aus der Tabelle X sieht man, daß der Zersetzungspunkt zwischen 0,58 und 0,62 Volt liegt und zwar wurde 0,61 Volt als der beste Wert für diese Zersetzungsspannung angenommen.

Tabelle X.

Silberanode; Quecksilberkathode.

Lösung: 0,4029 g KCl u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm; von 0,50—0,58 Volt zeigte die Anode absolut keine Zunahme.

Spannung	Zunahme der Anode
0,62	0,0005 g
0,66	0,0009 g
0,70	0,0018 g
0,74	0,0033 g

Dieser Wert liegt 0,02 Volt niedriger als die Zersetzungsspannung für Brom gegen Schluß einer Trennung von Brom und Chlor.

Der zweite Punkt stellt die Bedingungen, die gleich nach Beginn einer Trennung von Jod und Chlor herrschen, dar. Die Anode war mit wenig Jodsilber bedeckt und die Kathode reines Quecksilber. Aus Tabelle XI ist ersichtlich, daß der Zersetzungspunkt von Chlorkalium unter diesen Bedingungen zwischen 0,62—0,66 Volt liegt.

Tabelle XI.

Anode: Ag + AgJ (0,0108 g J); **Quecksilberkathode.**

Lösung: 0,4029 g KCl u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm.; von 0,54 bis 0,62 Volt zeigte die Anode keine Zunahme.

Spannung	Zunahme der Anode
0,66	0,0009 g
0,70	0,0016 g
0,74	0,0043 g

Als bester Wert für diese Zersetzungsspannung wurde 0,63 Volt angenommen.

Der dritte Punkt zeigt die Zersetzungsspannung von Chlorkalium gegen Schluß einer Trennung von Jod und Chlor. Er wurde mit einer Lösung, die in 20 ccm 0,4029 g KCl und 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ enthielt, mit einer mit viel Jodsilber bedeckten Anode und einer Kathode, die aus Amalgam mit der entsprechenden Menge Cadmium bestand, ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle XII gegeben, aus welcher ersichtlich ist, daß der Zersetzungspunkt zwischen 0,68 und 0,72 Volt liegt.

Tabelle XII.

Anode: Ag + AgJ (0,1933 g J); **Hg-Cd-Kathode** (0,0800 g Cd).

Lösung: 0,4029 g KCl u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm.

Spannung	Zunahme der Anode
0,64	— 0,0006 g
0,68	— 0,0001 g
0,72	+ 0,0013 g
0,76	0,0022 g
0,80	0,0034 g

Als bester Wert für die Zersetzungsspannung von Chlorkalium unter diesen Bedingungen wurde 0,69 Volt angenommen. Das Auflösen des Amalgams durch Einwirkung von Wasser bewirkt unterhalb der Zersetzungsspannung die Gewichtsabnahme der Anode, wie schon oben erklärt worden ist. Dies ist die höchst zulässige Spannung, bei welcher die Trennung von Jod und Chlor zu Ende geführt werden darf.

Der vierte Punkt liegt bei 0,62 Volt und zeigt die Zersetzungsspannung von Chlorkalium gleich nach Beginn einer Trennung von Brom und Chlor, wenn also die Anode mit wenig Bromsilber bedeckt ist und die Kathode aus reinem Quecksilber besteht. Die Tabelle XIII gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder.

Tabelle XIII.

Anode: Ag + AgBr (0,0065 g Br); **Quecksilberkathode.**

Lösung: 0,4029 g KCl u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm.

Spannung	Zunahme der Anode
0,52	0,0003 g
0,56	0,0001 g
0,60	0,0001 g
0,64	0,0004 g
0,68	0,0010 g
0,72	0,0016 g
0,76	0,0041 g

Wie ersichtlich, liegt der Zersetzungspunkt zwischen 0,60 und 0,64 Volt. Es wurde der Wert 0,62 Volt als Zersetzungsspannung angenommen.

Der fünfte und letzte Punkt für Chlorkalium zeigt die Zersetzungsspannung für dieses Salz gegen Schluß einer Trennung von Brom und Chlor, wo die Anode mit viel Bromsilber bedeckt ist und die Kathode aus Amalgam, welches die entsprechende Menge Cadmium enthält, besteht. Die Resultate sind in Tabelle XIV zusammengestellt, und es ist ersichtlich, daß der Zersetzungspunkt unter diesen Bedingungen zwischen 0,66 und 0,70 Volt liegt. Als schließlichen Wert nahm man 0,68 Volt an.

Tabelle XIV.

Anode: Ag + AgBr (0,2091 g Br); **Cd-Hg-Kathode** (0,1430 g Cd).

Lösung: 0,4029 g KCl u. 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in 20 ccm.

Spannung	Zunahme der Anode
0,62	— 0,0004 g
0,66	± 0,0000 g
0,70	+ 0,0003 g
0,74	0,0010 g
0,78	0,0024 g

Alle Zersetzungspunkte sind in den Tabellen XV und XVI zusammengestellt. In Tabelle XV sind die Resultate nach der Stromspannungsmethode, die nur zur Orientierung für die Bestimmungen in Tabelle XVI dienten, angegeben.

In Spalte I Tabelle XV sind die Substanzen, deren Zersetzungspunkte zu bestimmen waren, in der zweiten Spalte die Konzentrationen der Lösungen des betreffenden Salzes in Gramm pro Liter und in der dritten Spalte die gefundenen Werte der Zersetzungsspannungen angegeben.

Tabelle XV.

Substanz	Konzentration	Zersetzungspunkt
KJ	12,585	0,340 Volt
KBr	15,555	0,525 „
KCl	20,145	0,657 „

In allen Fällen wurden eine Silberanode und eine Quecksilberkathode benutzt. Das Volum der Lösung, welches zur Bestimmung der Zersetzungspunkte angewendet wurde, betrug 20 ccm und enthielt in jedem Falle 0,5 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$.

Die Resultate, die schließlich als die sichersten Werte für die Zersetzungsspannungen angenommen waren, sind in Tabelle XVI zusammengestellt und wurden, mit zwei Ausnahmen, nach der Methode der Gewichtszunahme der Anode nach einer Elektrolyse, die eine bestimmte kurze Zeit dauerte, ermittelt. Die zwei Ausnahmen sind die Fälle, wo verdünnte Lösungen gebraucht wurden, bei denen zur Vermeidung merklicher Konzentrationsänderungen die Punkte nach der Stromspannungsmethode bestimmt wurden. Diese beiden sind in der ersten Spalte der folgenden Tabelle mit einem Sternchen bezeichnet.

In Spalte II ist die Konzentration des in Spalte I gegebenen Salzes in Gramm pro Liter gegeben. Spalte III bezieht sich auf die Beschaffenheit der Anode, und Spalte IV gibt die Menge des betreffenden Halogens, die sich vor Anfang des ersten Versuches auf der Anode befand. Die Gewichtszunahmen sind in den vorhergehenden Tabellen mitgeteilt. Spalte V zeigt die

Tabelle XVI.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		Anode		Kathode			
Subst.	Konz.	Ag oder Ag + Halog.	g	Hg oder Hg + Cd	Cd g	Spannung	
KJ	12,585	Ag	—	Hg	—	0,31	Tab. I
KJ*	0,1259	AgJ + Ag	0,1929	Hg + Cd	0,0837	0,42	Fig. 2
KBr	15,555	Ag	—	Hg	—	0,52	Tab. II
KBr	15,555	AgJ + Ag	0,0188	Hg	—	0,53	„ III
KBr*	0,1556	Ag + AgBr	0,2083	Hg + Cd	0,1435	0,63	Fig. 4
KCl	20,145	Ag	—	Hg	—	0,61	Tab. V
KCl	20,145	Ag + AgJ	0,0108	Hg	—	0,63	„ VI
KCl	20,145	Ag + AgJ	0,1933	Hg + Cd	0,0800	0,69	„ VII
KCl	20,145	Ag + AgBr	0,0065	Hg	—	0,62	„ VIII
KCl	20,145	Ag + AgBr	0,2091	Hg + Cd	0,1430	0,68	„ IX

Beschaffenheit der Kathode, und Spalte VI gibt die Menge Cadmium, das sich als Amalgam auf der Kathode befand. Die Menge Quecksilber betrug in allen Fällen etwa 65—70 g. Spalte VII enthält die Zersetzungsspannungen der verschiedenen Substanzen unter den verschiedenen Bedingungen, und die hier gegebenen Werte wurden für die Trennungen der Halogene benutzt.

Trennungen.

Wenn man diese Zersetzungsspannungen als maßgebend ansieht, kann man unschwer die Bedingungen, die bei einer Trennung zweier Halogene auf elektrolytischem Wege einzuhalten sind, angeben. Die Zusammenstellung des Apparates war in jeder Weise dieselbe wie für die Bestimmung der einzelnen Halogene.

Das Volum der Lösung betrug in diesem Falle nur 30 ccm, und um die Leitfähigkeit derselben zu erhöhen, wendete man eine größere Menge Cadmiumsulfat an, wodurch die Genauigkeit der Trennung in keiner Weise beeinträchtigt wurde.

Die erste Trennung, die ausgeführt wurde, war die von Brom und Jod. Zu diesem Zweck nahm man 10 ccm

einer Bromkaliumlösung und dasselbe Volum der Jodkalium- und Cadmiumsulfatlösungen, welch letzere 1,75 g $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ enthielt.

Die Elektrolyse wurde mit einer Spannung unterhalb der niedrigsten Zersetzungsspannung von Bromkalium begonnen, und im Verlauf der Trennung wurde sie erhöht, um die Trennung möglichst schnell zu Ende zu führen. Der erste Versuch wurde bei 0,48 Volt angefangen. Sobald eine merkliche Menge Jod abgeschieden war, wurde die Spannung zunächst auf 0,50 und später auf 0,52 Volt erhöht, und mit dieser Spannung wurde der Versuch zu Ende geführt. Die späteren Versuche wurden mit höherer Spannung ausgeführt. Die dabei erhaltenen Resultate waren durchaus zufriedenstellend. Bei einem Versuche fing man sogar mit einer Spannung von 0,60 Volt an, und als die Lösung ärmer an Jodion wurde, erniedrigte man die Spannung zunächst auf 0,56 Volt und dann auf 0,54 Volt, bei welcher Spannung die Trennung zu Ende geführt wurde. Nach Schluß der Trennung ließ man die Flüssigkeit ohne Unterbrechung des Stromes ausfließen, wusch das Gefäß dreimal unter Bewegung der Anode mit Wasser aus und bestimmte das Brom in dieser Lösung maßanalytisch mit Silbernitratlösung. Als Indikator dienten zwei Tropfen einer gesättigten Kaliumchromatlösung. Die Anode wusch man nochmals mit Wasser und Alkohol ab, trocknete sie 15 Minuten lang bei $100-108^0$ und wog sie.

Die Resultate, die in Tabelle XVII zusammengestellt sind, waren sehr zufriedenstellend.

Die Trennung von Jod und Chlor wurde in genau derselben Weise ausgeführt. In diesem Falle kann man wegen der höheren Zersetzungspannung von Chlorkalium eine höhere Elektrolysierspannung anwenden und zwar beginnt man diese Elektrolysen mit 0,70 Volt. Sobald das Amperemeter einen Strom zeigt, dessen Stärke etwa die Hälfte des Anfangswertes beträgt, erniedrigt man die Spannung auf 0,65 Volt und dann nach einigen Minuten auf 0,60 Volt, mit welcher Spannung

Tabelle XVII.

Nr.	Zeit	Spannung		Strom Milliamp.		Brom		Abweichung in %	Jod		Abweichung in %
	Min.	Anfang	Schluß	Anfang	Schluß	gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
1	101	0,48	0,52	25	2	—	—	—	0,0962	0,0963	− 0,1
2	90	0,48	0,52	36	2	—	—	—	0,0962	0,0963	+ 0,1
3	82	0,50	0,52	30	2	—	—	—	0,0962	0,0963	+ 0,1
4	85	0,50	0,52	31	2	0,1045	0,1052	+ 0,7	0,0962	0,0966	+ 0,4
5	74	0,50	0,52	48	2	0,1045	0,1047	+ 0,2	0,0962	0,0958	− 0,4
6	95	0,50	0,52	31	2	0,1045	0,1042	− 0,3	0,0962	0,0961	− 0,1
7	64	0,50	0,54	40	2,2	0,1045	0,1044	− 0,1	0,0962	0,0965	+ 0,3
8	55	0,52	0,54	51	2,2	0,1045	0,1045	− 0,0	0,0962	0,0957	− 0,5
9	41	0,60	0,54	73	2,2	0,1045	0,1045	− 0,0	0,0962	0,0059	− 0,3

Mittlere Abweichung bei Brom 0,2%; bei Jod 0,25%.

die Elektrolyse zu Ende geführt wird. Diese Trennungen ergaben sehr zufriedenstellende Resultate, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Nr.	Zeit	Spannung		Strom Milliamp.		Chlor		Abweichung in %	Jod		Abweichung in %
	Min.	Anfang	Schluß	Anfang	Schluß	gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
1	45	0,70	0,60	124	2	0,0958	0,0956	0,2	0,1824	0,1828	0,2
2	42	0,70	0,60	125	2	0,0958	0,0961	0,3	0,1824	0,1824	0,0
3	45	0,70	0,60	120	2,2	0,0958	0,0960	0,2	0,1824	0,1820	0,2

Mittel der Abweichungen bei Chlor 0,23%; bei Jod 0,17%.

Es wurde auch versucht, nach den angegebenen Zersetzungsspannungen Brom und Chlor zu trennen, aber es ist nicht gelungen, weil der Endpunkt der Elektrolyse nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt werden kann. Dies rührt daher, daß die Zersetzungsspannung einer verdünnten Bromkaliumlösung nur 0,05 Volt unterhalb der einer konzentrierten Chlorkaliumlösung liegt, wie man aus Tabelle XVI ersehen kann.

Anodenpotentiale.

Da die Elektrodenpotentiale wichtige Anhaltspunkte über den Verlauf einer Elektrolyse und hauptsächlich über die Vorgänge, die sich an den Elektroden abspielen, geben, wurden diese Potentiale bei den einfachen Bestimmungen und auch bei den Trennungen gemessen. Als Normalelement benutzte man ein Westonelement. Als Normalelektrode diente eine Merkurosulfatelektrode, die mit $n/_1$-Kaliumsulfatlösung beschickt war. Das Potential dieser Elektrode ist von Sauer[1] gemessen worden. Er fand, daß die Kette

$$Hg — Hg_2SO_4 \frac{n}{1} K_2SO_4 — KCl\ Hg_2Cl_2 — Hg$$

bei 18° das Potential 0,3266 Volt besitzt, und daß Quecksilber, mit Merkurosulfat beschickt, die Kathode ist. Nimmt man als besten Wert für die Normalkalomelelektrode — 0,560 Volt an, so ergibt sich unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentialsprünge der Wert der Normalmerkurosulfatelektrode zu — 0,887 Volt. Dieses Potential wurde für die Messung sämtlicher Elektrodenpotentiale in der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegt.

Zur Messung des Anodenpotentials kommt die Kette

$$Hg — Hg_2SO_4\ K_2SO_4 — (CdSO_4 + KJ) — Ag$$

in Betracht. Diese Zusammenstellung gilt aber nur zu Anfang einer Elektrolyse, da gleich nach Einschalten des Elektrolysierstromes, die Anode mit Silberjodid- oder anderem Halogensilber bedeckt ist.

Mit dem Verlauf der Elektrolyse steigt das Anodenpotential zunächst langsam, dann schneller und erreicht zum Schluß einen für alle Elektrolysen desselben Halogens gleichen und konstanten Wert, der auch von der Stärke der auf der Anode befindlichen Halogensilberschicht unabhängig ist. Der Schlußwert hängt nur von der Natur des Halogens und der Größe der angelegten Spannung ab und ist umso größer, je höher diese Spannung ist. Dies läßt sich folgendermaßen erklären. Zum Schluß

[1] Ztschr. f. Phys. Chem. **47**, 183, 1904.

einer Elektrolyse von Jodkalium z. B. ist die Anode mit einer Schicht Jodsilber bedeckt, und die Lösung enthält außer Spuren von Jod- und Silberion nur Cadmium-, Kalium- und Sulfation. Diese Bedingungen gelten für jede Elektrolyse, und da sie in jedem Falle gleich sind, muß das Anodenpotential stets denselben Schlußwert erreichen.

Der Anfangswert dagegen hängt außer von der Natur des Halogens und der Größe der angelegten Spannung auch von der Stärke der auf der Anode befindlichen Halogensilberschicht ab, was weiter unten durch besondere Versuche erläutert werden wird.

Das Anodenpotential steigt während der Dauer der Elektrolyse, erstens, weil die Lösung an Halogenion allmählich ärmer wird, und zweitens, weil die Halogensilberschicht auf der Anode fortwährend wächst.

Die hier angegebenen Werte der Anodenpotentiale sind nicht ganz frei von methodischen Fehlern, da wegen der Form und der Bewegung der Anode der Heber der Normalelektrode nicht nahe genug an die Anode herangebracht werden konnte, um den Einfluß des Widerstandes der Halogensilberschicht und der Lösung zu vermeiden.

Der Wert des gemessenen Anodenpotentials hängt aus diesem Grunde auch von der Größe der angelegten Spannung ab und ist umso größer, je höher diese ist. Deshalb muß auch eine Erniedrigung des Anodenpotentials stattfinden, wenn die Spannung während der Dauer der Elektrolyse erniedrigt wird. Einen solchen Fall stellt Kurve III Fig. 8 dar. In anderen Fällen dagegen wurde bei Erniedrigung der Spannung keine Erniedrigung des Anodenpotentials beobachtet, wie Kurve II Fig. 8 zeigt. Dies ist dann darauf zurückzuführen, daß die Konzentrationsänderung in unmittelbarer Nähe der Anode, in der kurzen Zeit (eine Minute) die zwischen den beiden Beobachtungen verging, groß genug war, um die durch die Verkleinerung der angelegten Spannung hervorgerufene Erniedrigung des Anodenpotentials zu kompensieren.

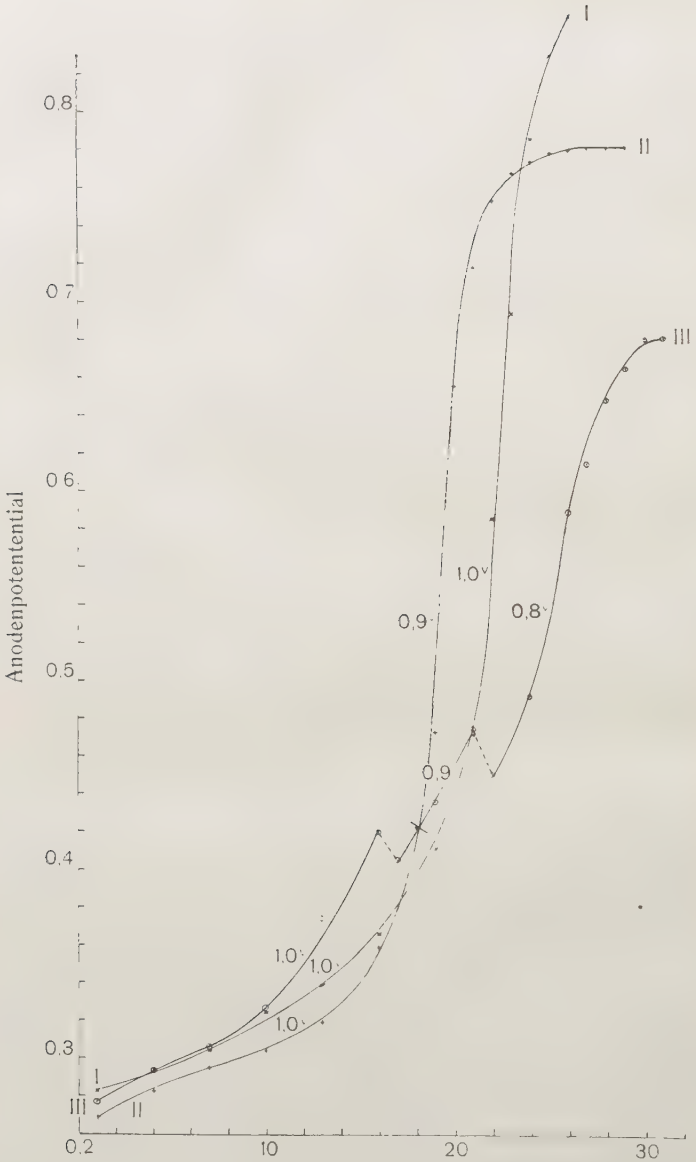
Anodenpotentential
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
10
20
30
Zeit
I
II
III
0,9
1,0
0,8
1,0
0,9
1,0
1,0
1,0
I
III
II

Fig. 8.

Um den Verlauf des Anodenpotentials während der Dauer einer Elektrolyse zu verfolgen, wurde dieses von Zeit zu Zeit, gewöhnlich in Intervallen von 3—5 Minuten und gegen Schluß der Elektrolyse jede Minute beobachtet. In der oben angegebenen Anordnung ist die Normalelektrode die Kathode, und um den wirklichen Wert des Anodenpotentials zu erhalten, muß man das gemessene Potential von 0,887 subtrahieren, wie aus dem folgenden Schema ersichtlich ist.

$$\underset{\leftarrow}{Hg—Hg_2SO_4} \quad \underset{\leftarrow}{K_2SO_4—(CdSO_4—KJ)—Ag} \underset{\rightarrow}{}$$

$$+0{,}887 \qquad \text{gemessen } 0{,}599 \qquad +0{,}288.$$

Das hier gegebene Potential wurde eine Minute nach dem Anfang einer Elektrolyse von Jodkalium bei einer Klemmenspannung von 1,0 Volt gemessen. Die Pfeile zeigen die Richtung der einzelnen Potentiale.

Der Verlauf des Anodenpotentials wird durch Kurve I Fig. 8 wiedergegeben. Bei dieser Elektrolyse wurde die Klemmenspannung konstant bis zum Schluß bei 1,0 Volt gehalten, und da, wenn die Lösung an Jodionen sehr arm geworden war, Silber von der Anode in Lösung ging, mußte der Strom unterbrochen werden, ehe das ganze Jod abgeschieden war und das Anodenpotential einen konstanten Wert erreicht hatte. Das Anodenpotential steigt erst langsam, weil die Verminderung der Jodkonzentration verhältnismäßig langsam vor sich geht und dann schneller, wenn die relativen Konzentrationsänderungen größer sind. Das allmähliche Stärkerwerden der Jodsilberschicht trägt ebenfalls aus dem schon oben erwähnten Grunde zur Steigerung des Anodenpotentials bei.

In vielen Fällen, wenn die Klemmenspannung während der Elektrolyse erniedrigt wird, wie es für die Genauigkeit der Bestimmung erforderlich ist, zeigen die Kurven Knicke an dem Punkt, wo dieses geschieht. Dies rührt wohl daher, daß die Größe des Anodenpotentials durch die Größe der Klemmenspannung in dem schon erwähnten Sinne beeinflußt wird.

Einen derartigen Fall stellt Kurve III Fig. 8 dar, wo die Elektrolyse bei 1,0 Volt begonnen und die Spannung zunächst auf 0,9 Volt und später auf 0,8 Volt erniedrigt wurde.

In anderen Fällen zeigten die Kurven keine Knicke an den Punkten, wo man die Spannung erniedrigte. Dies rührt daher, daß die Konzentrationsänderung in der kurzen Zeit (eine Minute), die zwischen den beiden Beobachtungen verging, so groß war, daß das Anodenpotential auf denselben Wert gestiegen ist, den es in derselben Zeit erreicht hätte, wenn die Elektrolyse bei der höheren Spannung weiter geführt worden wäre. Einen solchen Fall stellt die Kurve II Fig. 8 dar. In solchen Fällen ist die Spannung länger bei 1,0 Volt gehalten worden, wie bei anderen Versuchen, und dieses verursacht die relativ größere Konzentrationsänderung innerhalb einer bestimmten Zeit.

Diese drei Kurven zeigen den Verlauf des Anodenpotentials bei einfachen Bestimmungen von Jod. Um nun den Einfluß der Halogensilberschicht auf den Wert und den Verlauf des Anodenpotentials klar zu legen, wurden drei Bestimmungen von Jod hintereinander mit derselben Anode ausgeführt, ohne das Jodsilber des früheren Versuches von der Anode vor Anfang des folgenden zu entfernen.

Zu Anfang des ersten Versuches war die Anode reines Silber. Für den zweiten war sie schon mit 0,3598 g AgJ (0,1945 g J) bedeckt und zu Anfang des dritten Versuches mit 0,7194 g AgJ (0,3889 g J).

Die Resultate dieser drei Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XVIII.

Nr.	Zeit	Spannung	Strom	Gegebenes J	Gefundenes J
1	27	1,0—0,9	0,180—0,004	0,1940	0,1945
2	48	1,0—0,9	0,103—0,004	0,1940	0,1944
3	63	1,2—0,9	0,080—0,004	0,1940	0,1947

Kurve I in Fig. 9 stellt den Verlauf des Anodenpotentials bei Versuch Nr. 1 dar, wo die Anode zu Anfang reines Silber

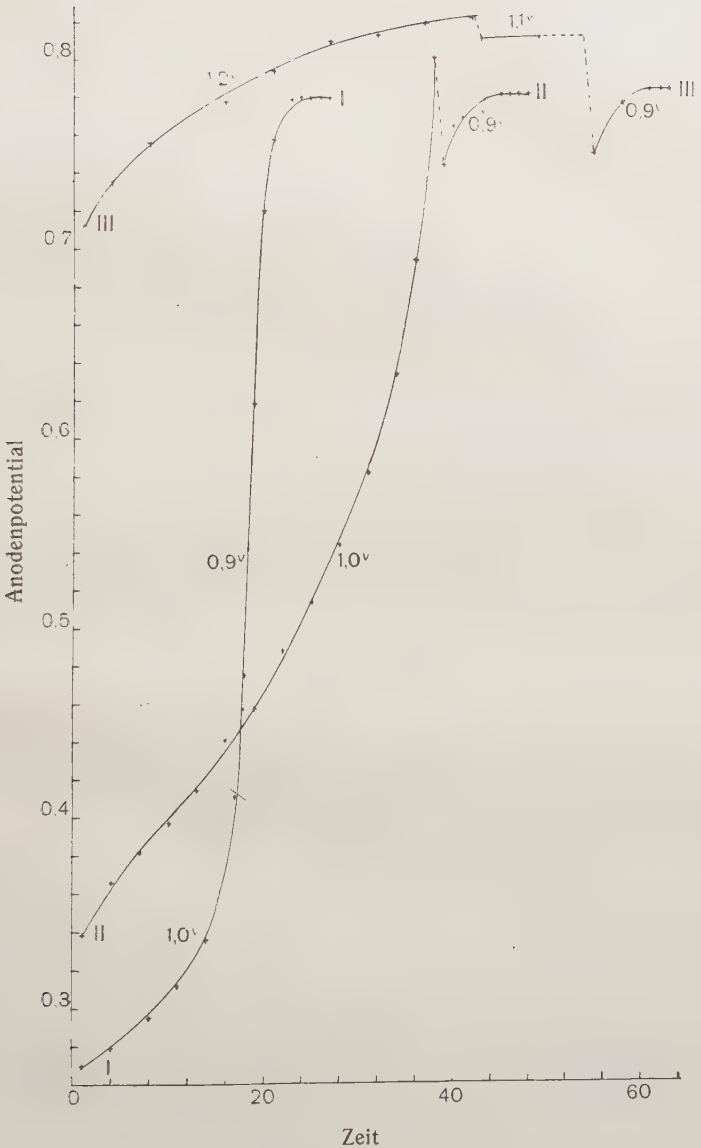
Anodenpotential
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0
20
40
60
Zeit
1,1v
1,2
III
I
II
0,9v
0,9v
III
0,9v
1,0v
II
1,0v
I

Fig. 9.

war. Diese Kurve hat erwartungsgemäß dieselbe Form und dieselben Anfangs- und Endwerte wie Kurve II in Fig. 8, da dieser Versuch unter denselben Bedingungen ausgeführt worden ist. Kurve II Fig. 9 zeigt den Verlauf des Anodenpotentials, wenn die Anode schon vorher mit Jodsilber bedeckt war. Wie zu erwarten war, hat das Anodenpotential hier für dieselbe Klemmenspannung einen viel höheren Wert, wie in dem ersten Versuch, und mit der Dauer der Elektrolyse stieg dieser Wert begreiflicherweise langsamer. In diesem Falle dauert die Elektrolyse länger, weil die Diffussion des Silberions durch die Halogenschicht und damit die Fällung des Jodions verzögert wird.

Wegen dieser Verzögerung sind die Konzentrationsänderungen des Jodions in unmittelbarer Nähe der Elektrode nicht so groß und das anodische Potential des Silbers dementsprechend größer als bei dem ersten Versuche. Die Kurve zeigt auch in diesem Falle einen deutlichen Knick, wenn die Klemmspannung von 1,0 auf 0,9 Volt erniedrigt wird.

Zum Schluß erreichte das Anodenpotential aus dem oben erwähnten Grunde ungefähr denselben Wert, den es zum Schluß des ersten Versuches aufwies, nämlich 0,784 Volt anstatt 0,781 Volt, ein Unterschied, der sich auf Versuchsfehler zurückführen läßt.

Für Versuch Nr. 3 benutzte man die Anode von Versuch Nr. 2, die dann mit 0,7194 g AgJ bedeckt war. In diesem Falle wurde die Abscheidung des Jods durch die Jodsilberschicht so verzögert, daß die Elektrolyse bei 1,2 Volt angefangen wurde, um sie in bequemer Zeit ausführen zu können. Der Wert des Anodenpotentials ist in diesem Falle viel höher als in den ersten zwei Versuchen, wegen der größeren Stärke der Jodsilberschicht und der Erhöhung der angelegten Spannung. Zunächst wurde die Spannung auf 1,1 Volt erniedrigt, und an diesem Punkte zeigt die Kurve III Fig. 9 einen deutlichen Knick, ebenso da, wo die Spannung von 1,1 Volt auf 0,9 Volt erniedrigt wurde. Das Anodenpotential steigt wieder nach jeder Erniedrigung, und schließlich

erreicht es denselben Wert, den es bei den anderen Versuchen zum Schluß erreicht hatte.

Diese Messungen bestätigen die oben ausgesprochene Ansicht, daß die Stärke der Jodsilberschicht auf das Anodenpotential zu Anfang einer Elektrolyse einen großen Einfluß ausübt, dagegen zum Schluß keinen.

Übersicht über die Bedingungen für die Bestimmung von Jod und Brom und die Trennung des Jods von Brom und Chlor.

Für diese Bestimmungen und Trennungen ist vor allem eine passende Anode erforderlich; die in dieser Arbeit beschriebene und nach den hier vorgelegten Angaben versilberte liefert sehr gute Resultate. Die Lösung soll nicht zu verdünnt sein, da in solchen Fällen die Elektrolyse unnötig lange Zeit dauert. Zu empfehlen ist ein Volum von 20—30 ccm. Die Elektrolyse für die Jodbestimmung beginnt man am besten bei 1,0 Volt und hält diese Spannung konstant, bis das Amperemeter einen Strom zeigt, dessen Stärke ungefähr ein Viertel des Anfangswertes beträgt, worauf die Spannung auf 0,9 Volt zu erniedrigen ist, um Verluste von der Anode gegen Schluß der Elektrolyse zu vermeiden.

Bei der Bestimmung von Brom fängt man, um die Elektrolyse möglichst zu beschleunigen, mit einer höheren Spannung, etwa 1,4—1,5 Volt, an. Wie schon oben erwähnt, muß die Elektrolyse auch beim Brom unterhalb 0,95 Volt beendet werden. Die Spannung erniedrigt man am besten stufenweise.

Für die Trennung von Jod und Brom ist eine Lösung, deren Volum 20—30 ccm beträgt, zu empfehlen. Um die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen und dadurch die Dauer der Elektrolyse zu verkürzen, wende man eine größere Menge, etwa 1,75 g, Cadmiumsulfalt an. Die Elektrolyse beginnt man

am besten bei 0,60 Volt und erniedrigt die Spannung nach und nach bis auf 0,54 Volt, bei welcher Spannung die Trennung zu Ende geführt wird.

Für die Trennung von Jod und Chlor elektrolysiert man zu Anfang mit 0,70 Volt und zum Schluß mit 0,60 Volt. Die anderen Bedingungen sind dieselben, wie die, welche eben für die Jodbromtrennung angegeben worden sind.

Zusammenfassung.

Die Resultate der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche zeigen:

1. Daß die Hildebrandzelle nicht zuverlässige Resultate liefert. Zunächst wird das ganze Halogen nicht abgeschieden, wie die zu niedrigen Resultate nach vollständiger Zersetzung des Silberoxyds beweisen. Zweitens können beim Erhitzen der Anode auf zu hohe Temperaturen, bis zum Schmelzpunkt des Jodsilbers z. B., Verluste von Halogen durch Reduktion des Halogensilbers hervorgerufen werden. Außerdem ist die Methode an und für sich sehr umständlich.

2. Daß die Bestimmung von Jod und Brom nach der hier beschriebenen Methode viel leichter und bequemer ist und auch vor allem zuverlässig. Da der eigentliche Zweck dieser Arbeit die Ermöglichung der exakten Trennung der Halogene auf elektrolytischem Wege war, wurde von der Bestimmung von Chlor abgesehen, weil dieses sehr bequem und mit beliebiger Genauigkeit maß- oder gewichtsanalytisch bestimmt werden kann.

3. Daß die Trennung des Jodions von Brom- bezw. Chlorion sehr genau und verhältnismäßig schnell ausgeführt werden kann, ohne befürchten zu müssen, daß bei der elektrolytischen Abscheidung von Jod, Brom bezw. Chlor mit abgeschieden werden.

4. Daß die Trennung des Bromions von Chlorion nicht auf demselben Wege ausführbar ist, weil die Zersetzungsspannungen einander so nahe liegen, daß der Endpunkt der

Trennung nicht mit ausreichender Genauigkeit zu erkennen ist.

Die indirekte Bestimmung von Kalium durch Wägung der am Quecksilber abgeschiedenen äquivalenten Menge von Cadmium unterliegt den auf Seite 22 erwähnten Beschränkungen.

Diese Arbeit wurde von November 1911 bis Juli 1913 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Am Schlusse derselben möchte ich nicht versäumen, dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. Max Le Blanc, meinen herzlichsten Dank für das meiner Arbeit entgegengebrachte, freundliche Interesse auszusprechen. Vor allen Dingen aber möchte ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Böttger, auf dessen Anregung hin die vorliegende Untersuchung vorgenommen wurde, für die jederzeit gern gewährte, liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank sagen.

Lebenslauf.

Ich, William James Kelly, geboren am 18. Januar 1888 zu Boston U. S. A. als erster Sohn meiner Eltern, römisch-katholischer Konfession, besuchte daselbst von meinem 6. bis 14. Jahre die städtischen Unterschulen und von diesem bis zu meinem 18. Jahre die „Mechanic Arts High School."

Von 1905 bis 1909 studierte ich an der Technischen Hochschule „Massachusetts Institute of Technology" zu Boston, wo ich im Juni 1909 beim Abgange den Grad „Bachelor of Science" erhielt.

Seit Oktober 1909 bin ich an der Universität Leipzig immatrikuliert.